理想三相モデルについて

― 樋渡氏の論文「不活性気体とアルカリ金属の融解曲線」に対する補足 ―

基研　松田博嗣

（9月29日受理）

先にわれわれは相応状態の原理（Scaling）が適用可能で，気体，液体，固体の三相をもち得るモデルとして，樋渡氏の論文（以下HFと略称）（1）式で表わされる型の分子間ポテンシャルを考えた。このモデルの状態方程式はHFの（2）で与えられる。これより，ある（α，C）の値の組についてある温度Tでモデルの状態方程式が知れれば $P_n^*(v^*)$ の関数形が決定され，等しいパラメータnをもつ任意の（α，C）をもつ系について任意の温度における状態方程式が判ることになる。この意味でこのような型の系は大変簡単である。

通常の気体，液体に対する相応状態の原理では，温度，圧力，モル体積を臨界点における値を単位にして測ったとき，同族と見做される物質間でほぼ同一の状態方程式が実験的に成立つことが調べられ，さらに量子効果も含めて解析されている。〔例えば，Hirschfelder et al. "Molecular Theory of Gases and Liquids" (John Wiley, 1954) 参照〕理想三相モデルでは等しいnをもつ系は互に同族で，これに対して通常の相応状態の原理が成立つ。

しかしこのモデルはさらに同一の物質の異なる温度間での状態方程式の関係をも与えているから，果してこれが現実の物質の特徴をどの程度代表し得るかは実験値を新たに解析してみないと判らない。殊にこのモデルのように引力ポテンシャルの到達範囲を無限大にするようなモデルは微視的見地からみて現実離れしすぎていると思われるであろう。けれども現実の物質でも一分子の引力到達範囲内には多くの分子が含まれており，そのエネルギーの和は各分子の配置にはそれ程敏感ではない場合もあり得るから，臨界点近傍の特異性の問題は別として直ちにこのような引力ポテンシャルを現実離れしたものとして考慮の外におくことはないであろう。たとえばD. Schiff の計算機実験による動径

分布関数の解析〔P.R. 186 (1969), 151〕はこのような考えに支持を与えている。

樋渡氏の解析は少なくとも融解曲線については，従来余りこのような解析のなかった金属も含めて，かなりの圧力範囲でこのモデルが実験結果と両立していることを示し，また不活性気体とアルカリ金属の質的な差が，nの値に帰着して捉え得ることを示して興味深い。従って今後このモデルの適用限界を実験的に明らかにすると共に，$P_n^*(v^*)$ の関数形と特徴を統計力学的に求めることは意義深いであろう。

なお理想三相モデルについて成立つ相応状態の原理は状態方程式の場合に限らない。一般に次のような関係式が成立つことを指摘しておく。

HFの (1) なる相互作用をもつ質量Mなる N個の粒子が一稜Lの立方体に閉じこめられているとする。以下Nの値は常に固定して考える。μ番目のエネルギー固有状態に対する Schrödinger の運動方程式は，$\alpha=0$ の場合

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\sum_{i=1}^{N}\nabla_i^2+\varepsilon\sum_{i>j=1}^{N}\left(\sigma/|\underline{x}_i-\underline{x}_j|\right)^n\right]\psi_\mu=i\hbar\frac{\partial\psi_\mu}{\partial t}=E_\mu\psi_\mu \qquad (1)$$

である。$\psi_\mu=\psi_\mu(\underline{x}_1,\cdots,\underline{x}_N)$ の境界条件として，粒子座標が立方体の面上にあるときは $\psi_\mu=0$ とする。ここでHFの (1) のCは $C=\varepsilon\sigma^n$ で，ε，σ は，それぞれ，エネルギーおよび長さの次元の定数である。

r_s を粒子一個当りの体積の球の半径とすると，

$$\frac{4\pi}{3}r_s^3N=V\equiv L^3 \qquad (2)$$

であり，

$$\underline{x}_i=r_s\,\underline{\xi}_i \quad (i=1,2,\cdots,N) \qquad (3)$$

$$\left.\begin{aligned}&\Lambda\equiv\frac{\hbar^2}{2M\varepsilon r_s^2(\sigma/r_s)^n},\qquad E_\mu^*\equiv(E_\mu/\varepsilon)(r_s/\sigma)^n\\&t^*\equiv(t\varepsilon/\hbar)(\sigma/r_s)^n\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

とおくと，$\psi_\mu^*(\underline{\xi}_1,\cdots,\underline{\xi}_N)=\psi_\mu(\underline{x}_1,\cdots,\underline{x}_N)$ に対して (1) より

$$\left[-\Lambda \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial^2}{\partial \underline{\xi}_i^{\,2}} + \sum_{i>j=1}^{N} |\underline{\xi}_i - \underline{\xi}_j|^{-n}\right] \psi_\mu^* = i \frac{\partial \psi_\mu^*}{\partial t^*} = E_\mu^* \psi_\mu^* \tag{5}$$

が得られる。r_s/L は定数故，$\psi_\mu^*(\underline{\xi}_1, \cdots, \underline{\xi}_N)$ の境界条件はVによらず一定である。

従って，与えられたnの下で E_μ^* と ψ_μ^* の関数形は Λ によって定まり，

$$E_\mu^* = E_\mu^*(\Lambda), \quad \psi_\mu^* = \psi_\mu^*(\underline{\xi}_1, \cdots, \underline{\xi}_N ; \Lambda) \tag{6}$$

とかける。

かくて状態和は

$$Z = \sum_\mu e^{-E_\mu/kT} = Z(T^*, \Lambda) \tag{7}$$

ただし $T^* \equiv (kT/\varepsilon)(r_s/\sigma)^n$ (8)

となり，圧力は

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = \frac{kT}{Z}\left\{\left(\frac{\partial Z}{\partial T^*}\right)_\Lambda \left(\frac{\partial T^*}{\partial V}\right)_T + \left(\frac{\partial Z}{\partial \Lambda}\right)_{T^*}\left(\frac{\partial \Lambda}{\partial V}\right)_T\right\}$$

$$= \frac{kT}{V}\left\{\frac{n}{3}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T^*}\right)_\Lambda + \frac{n-2}{3}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln \Lambda}\right)_{T^*}\right\} \tag{9}$$

となる。従って古典的極限：$\Lambda \to 0$ では，Zの Λ 依存性を無視して，圧縮率因子 pV/kT は T^* のみの関数となる。

因みに $\alpha=0$ のとき，HFの（2）はHFの（5）を用いて

$\frac{pv}{kT} = P_{0,n}^*(v^*)/v^*$ で左辺は v^* のみの関数であるが，

$$v^* = \frac{4\pi}{3} T^{*\,3/n} \tag{10}$$

であるから，これは T^* のみの関数と云ってよい。

また密度行列は

$$\rho(\underline{x}_1', \cdots, \underline{x}_N' ; \underline{x}_1, \cdots, \underline{x}_N ; T) = \frac{1}{Z}\sum_\mu e^{-\frac{E_\mu}{kT}} \times \psi_\mu^*(\underline{x}_1', \cdots, \underline{x}_N')\,\psi_\mu(\underline{x}_1, \cdots, \underline{x}_N)$$

$$= \rho^*(\underline{\xi}_1' \cdots, \underline{\xi}_N' \ ; \ \underline{\xi}_1, \cdots, \underline{\xi}_N \ ; \ T^* \ ; \ \Lambda) \qquad (11)$$

とかける。従って，例えば２体分布密度関数は

$$n^{(2)}(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = \frac{1}{r_s^6} n^{(2)*}(\underline{\xi}_1, \underline{\xi}_2 \ ; \ T^* \ ; \ \Lambda) \qquad (12)$$

とかけ，$n^{(2)}(\underline{x}_1, \underline{x}_2) = (N/V)^2 g(\underline{x}_1 - \underline{x}_2)$ で定義される動径分布密度関数は

$$g(\underline{x}_1 - \underline{x}_2) = g^*(\underline{\xi}_1 - \underline{\xi}_2 \ ; T^*, \ \Lambda) \qquad (13)$$

と表わされる。

さらに時空相関関数は

$$G(\underline{r}, t) \equiv \frac{1}{N} < \sum_{i,j} \int_V d\underline{r}' \delta(r + r_i(0) - r') \ \delta(r' - r_j(t)) >$$

$$= \frac{1}{r_s^3} G^*(\underline{\xi}, t^* ; \ T^* ; \ \Lambda) \qquad (\underline{r} = r_s \underline{\xi}) \qquad (14)$$

とかかれることも容易に導かれる。

これらの量の実測値の解析は理想三相モデルの適用限界を知る上に重要であり，また理想三相モデルで代表し得る系についての異なる条件での実測値を推定する上に役立つであろう。

なお上の関係式はすべて $\alpha = 0$ として導かれた。しかし熱力学的極限と，$r \to 0$ の極限のとり方の順序についてやかましく考えなくてもよいならば，圧力に対する $\alpha > 0$ のための補正はＨＦの（3）で与えられる通りであり，（11）以下の結果は α の値に無関係に成立つ。